

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019688

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-031707
Filing date: 09 February 2004 (09.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 9 日
Date of Application:

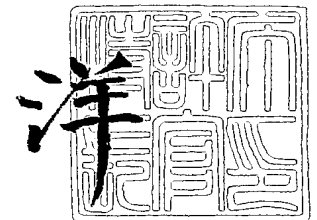
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 1 7 0 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 1 7 0 7]

出 願 人 帝 人 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 5 - 3 0 0 6 8 7 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 P37544
【提出日】 平成16年 2月 9日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 9/00
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 石渡 豊明
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 中村 勤
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 吉富 孝
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
 【氏名】 佐脇 透
【特許出願人】
 【識別番号】 000003001
 【氏名又は名称】 帝人株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099678
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 206048
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0203001

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

被処理物層 a-1、有機物保護層 a-2、耐熱性有機物層 a-3 及び無機物層 a-4 をこの順に積層してなる積層体 A であって、積層体 A を構成する a-3 層が実質的に a-2 層に接する耐熱基材層 a-3 B と a-4 層に接する耐熱性熱接着層 a-3 A の 2 層から構成される積層体 A の a-1 層の露出面に処理を施すことにより a-1 層を被処理物 a'-1 層とした後、剥離して a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得る積層体の製造方法において、a-1 層露出面の処理の後に少なくとも 350℃ 以上の熱処理工程を施した後に、積層体 A の a-3 A 層と a-4 層との界面を剥離させ、次いで a-2 層と a-3 B 層との界面を剥離させることにより、a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得ることを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項 2】

積層体 A を構成する耐熱接着層 a-3 A と無機物層 a-4 との界面を超音波照射により剥離させることを特徴とする請求項 1 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 3】

積層体 A に超音波を照射する際に、水に浸漬して 30 秒以上超音波を照射することを特徴とする請求項 2 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 4】

被処理物層 a-1 の露出面への処理が薄葉化処理であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

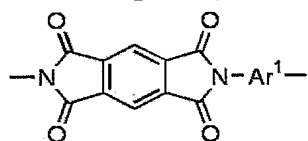
【請求項 5】

耐熱性基材層 a-3 B が、芳香族ポリイミドフィルム又は芳香族ポリアミドフィルムから成ることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項 6】

耐熱性基材層 a-3 B が下記式 (I)

【化 1】



... (I)

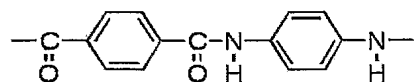
[Ar¹ は非反応性の置換基を含んでもよい 1, 4-フェニレン基である。]

で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項 5 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 7】

耐熱性基材層 a-3 B が下記式 (II)

【化 2】



... (II)

で表される構成単位からなる全芳香族ポリアミドフィルムであることを特徴とする請求項 5 に記載の積層体の製造方法。

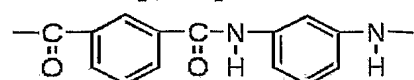
【請求項 8】

耐熱性熱接着層 a-3 A が、芳香族ポリアミドからなることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項 9】

耐熱性熱接着層 a-3 A が、主として下記式 (III)

【化 3】



... (III)

であらわされる構成単位からなる全芳香族ポリアミドからなるであることを特徴とする請求項 8 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 10】

被処理物層 a-1 が不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板であり、かつ無機物層 a-4 が保持基板であり、a-1 層および有機物保護層 a-2 からなる積層体を、耐熱基材層 a-3 B と耐熱性熱接着層 a-3 A の 2 層から構成される耐熱有機物層 a-3 を介して、a-3 B 層が a-2 層に接し、a-3 A 層が a-4 層に接するように a-4 層に接着処理した後に a-1 層の露出面を研磨して薄くする加工処理を経て薄葉化基板 (a'-1 層) を形成した後に積層体 A に少なくとも 350℃ 以上の熱処理を施した後に、積層体 A の a-3 A 層と a-4 層との界面を剥離させ、次いで a-2 層と a-3 B 層との界面を剥離して、a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得ることを特徴とする請求項 2～9 のいずれかに記載の積層体の製造方法。

【請求項 11】

被処理物層 a-1、有機物保護層 a-2、耐熱性有機物層 a-3 及び無機物層 a-4 をこの順に積層してなる積層体 A であって、積層体 A を構成する a-3 層が実質的に a-2 層に接する耐熱基材層 a-3 B と a-4 層に接する耐熱性熱接着層 a-3 A の 2 層から構成される積層体 A の a-1 層の露出面に処理を施すことにより a-1 層を被処理物 a'-1 層とした後、剥離して a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得る積層体の回収方法において、a-1 層露出面の処理の後に少なくとも 350℃ 以上の熱処理工程を施した後に、積層体 A の a-3 A 層と a-4 層との界面を剥離させ、次いで a-2 層と a-3 B 層との界面を剥離させることにより、a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得ることを特徴とする積層体の回収方法。

【請求項 12】

積層体 A を構成する耐熱接着層 a-3 A と無機物層 a-4 との界面を超音波照射により剥離させることを特徴とする請求項 11 に記載の積層体の回収方法。

【請求項 13】

被処理物層 a-1 の露出面への処理が薄葉化処理であることを特徴とする請求項 11～12 のいずれかに記載の積層体の回収方法。

【請求項 14】

耐熱性基材層 a-3 B が、芳香族ポリイミドフィルム又は芳香族ポリアミドフィルムから成ることを特徴とする請求項 11～13 のいずれかに記載の積層体の回収方法。

【請求項 15】

耐熱性熱接着層 a-3 A が、芳香族ポリアミドからなることを特徴とする請求項 11～14 のいずれかに記載の積層体の回収方法。

【請求項 16】

被処理物層 a-1 が不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板であり、かつ無機物層 a-4 が保持基板であり、a-1 層および有機物保護層 a-2 からなる積層体を、耐熱基材層 a-3 B と耐熱性熱接着層 a-3 A の 2 層から構成される耐熱有機物層 a-3 を介して、a-3 B 層が a-2 層に接し、a-3 A 層が a-4 層に接するように a-4 層に接着処理した後に a-1 層の露出面を研磨して薄くする加工処理を経て薄葉化基板 (a'-1 層) を形成した後に積層体 A に少なくとも 350℃ 以上の熱処理を施した後に、積層体 A の a-3 A 層と a-4 層との界面を剥離させ、次いで a-2 層と a-3 B 層との界面を剥離して、a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得ることを特徴とする請求項 11～15 のいずれかに記載の積層体の回収方法。

【請求項 17】

請求項 1～10 のいずれかに記載の製造方法により得られる 350℃ 以上の熱処理を施された被処理物 a'-1 層と有機物保護層 a-2 とからなる積層体 B。

【請求項 18】

被処理物 a'-1 層が実質的に被処理物層 a-1 を薄葉化したものであることを特徴と



する請求項 1 7 記載の積層体 B。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層体及びその製造方法と電子部品製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、被処理物層 a-1、有機物保護層 a-2、耐熱性有機物層 a-3 及び無機物層 a-4 をこの順に積層してなる積層体 A の a-1 層の露出面に処理を施すことにより a-1 層を被処理物 a'-1 層とした後、剥離して a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得る積層体の製造方法、および a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を回収する方法に関する。特に薄葉化半導体部品用の積層体の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器は、薄型、軽量化のニーズが要求され、携帯電話や IC カードなどに代表されるように益々、薄型化が進展している。また、高速化や低消費電力との側面からも、半導体を薄くする事が要求されてきている。予め薄くした半導体・ウェハやセラミックス基板などを用いて、片面のみに電子回路を形成すると、回路形成に材料、特にアルミニウム、銅、金などの金属とシリコンウェハやセラミックス基板との熱膨張率の差が $5 \sim 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度あり、この差によって、反りや歪みを生じる。その為、裏面に回路を形成することが不可能となるばかりでなく、表面の全工程すら実施不能な場合が発生する。このため、予め薄くした基板を使用することは実質的に不可能であった。

【0003】

そこで、従来は、片面のみに電子回路を形成しても、その形状を十分に保持する厚さの基板、通常、厚み $200 \mu\text{m}$ 以上の基板を使用して片面（表面）に主に、高温を必須とする電子回路形成工程を行った後、該表面を保持基板に接着して保護しつつ、反対面（裏面）を研磨して薄葉化する方法が取られていた。従来、薄葉化法としては、ワックスやテープにて固定する方法の提案がある。ワックスを用いる場合、ダミーウェハ（保持基板）にワックスを加熱塗布し、ウェハと張り合わせ、研磨、更にポリッシングした後、ワックスを加熱溶融して横滑りさせて剥がしたり、冷却してワックスが脆くなった処を衝撃破壊して剥離しりしたりする方法が提案されている。しかし、ワックス固定には、厚み精度、平行度、平坦度に問題があった。テープ固定としては、バックグラインド・テープの場合も表面側に張り、反対面を研磨し、薄葉化する方法があった。

【0004】

薄葉化したウェハ裏面や基板裏面に、金属薄膜を必要とする場合には、通常、沸酸、硝酸等の前処理と、アルミニウムや金などの金属蒸着とその焼成処理などの温度 $100 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分～1 時間程度の高温処理工程を必要とする。しかし、これらの工程は、ワックスやバックグラインド・テープで保持基板に接着した状態では実施できない。薄葉化にワックスやテープを用いる方法では、薄葉化した後、保持基板から剥離し、これを高温処理工程に用いることとなる。薄葉化されたウェハは、極めて脆く、また、片面に基板とは熱膨張率のことなる半導体回路を有することなどから、歪みや破損による不良率の大幅な増大があり、また、厚みが $50 \mu\text{m}$ 程度と薄くなると高温処理工程に適用することが困難であった。

【0005】

半導体基板やセラミックス基板を使用した電子回路を、大型ワークサイズで、薄葉化したものとして能率良く制作出来れば、薄型化、高速化、省電力化した電子部品の実用的な製造が可能となる。そこで、半導体基板を保持基板に保持接着して、薄葉化し、その状態で高温処理工程などに適用し、これらの工程の終了後、水などを用いて剥離する方法（例えば、特許文献 1～4 を参照）あるいは、接着面に膨潤性粒子を付着させた後、水を用いた膨潤によって体積膨張を利用して剥離する方法（例えば、特許文献 5 を参照）が提案されてきた。ところがこれらの方法は、剥離に長時間を要する為生産性が低く現実的でないものであった。

【0006】

また、特に350℃以上の熱処理を要求される場合には、接着面が強化されてしまい、剥離することが不可能となるといった課題があった。この様な、350℃以上の処理を必要とする場合の剥離方法として、熱接着層に合成スメクタイト微粉末のような液体膨潤製無機粒子を添加し、液体膨潤を利用して剥離する方法や有機保護層を溶媒などで膨潤させたり、溶解させたりするなどして剥離する方法（例えば特許文献6及び7を参照）が提案されている。しかしながら、膨潤製無機物や可溶性/膨潤性有機保護層は半導体製品の金属成分や熱分解物による汚染の懸念があり、より耐熱性の優れた接着層を用いて、なおかつ短時間で剥離可能な効果的な剥離方法が求められていた。

【0007】

【特許文献1】	特開2001-77304号公報	1頁
【特許文献2】	特開2002-237515号公報	1頁
【特許文献3】	特開2002-203821号公報	1頁
【特許文献4】	特開2002-192394号公報	1頁
【特許文献5】	特開2002-270553号公報	1頁
【特許文献6】	特開2002-270553号公報	1頁
【特許文献7】	特開2002-343751号公報	1頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、被処理物層a-1、有機物保護層a-2、耐熱性有機物層a-3及び無機物層a-4をこの順に積層してなる積層体Aのa-1層の露出面に処理を施すことによりa-1層を被処理物a'-1層とした後、剥離してa'-1層とa-2層とからなる積層体Bを得る積層体の製造方法、及びa'-1層とa-2層とからなる積層体Bを回収する方法に関する。特に薄葉化半導体部品用の積層体の製造方法に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は被処理物層a-1、有機物保護層a-2、耐熱性有機物層a-3及び無機物層a-4をこの順に積層してなる積層体Aであって、積層体Aを構成するa-3層が実質的にa-2層に接する耐熱基材層a-3Bとa-4層に接する耐熱性熱接着層a-3Aの2層から構成される積層体Aのa-1層の露出面に処理を施すことによりa-1層を被処理物a'-1層とした後、剥離してa'-1層とa-2層とからなる積層体Bを得る積層体の製造方法において、a-1層露出面の処理の後に少なくとも350℃以上の熱処理工程を施した後、積層体Aのa-3A層とa-4層との界面を剥離させ、次いでa-2層とa-3B層との界面を剥離させることにより、a'-1層とa-2層とからなる積層体Bを得ることを特徴とする積層体の製造方法、およびa'-1層とa-2層とからなる積層体Bを回収する方法である。

【発明の効果】

【0010】

発明者らは、無機物層a-4と耐熱性熱接着層a-3Aとの剥離強度が熱処理により変化し、更にはその変化を制御することで、容易に剥離することが可能であることを見出した。本発明は、無機物層a-4と耐熱性熱接着層a-3Aとの接着力の熱処理による変化を制御し、更には有機物保護層a-2と耐熱基材層a-3Bとの接着におけるせん断剥離強度とピール強度との差を利用することにより、容易に機械的な剥離を可能とした。

【0011】

本発明の積層体の製造方法によれば、容易に、350℃以上高温熱処理を要する薄葉化半導体部品用の積層体を熱分解物などによる汚染をせずに、生産性高く製造及び／又は回収することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の構成を説明する。

本発明は、被処理物層 a-1、有機物保護層 a-2、耐熱性有機物層 a-3 及び無機物層 a-4 をこの順に積層してなる積層体 A であって、積層体 A を構成する a-3 層が実質的に a-2 層に接する耐熱基材層 a-3 B と a-4 層に接する耐熱性熱接着層 a-3 A の 2 層から構成される積層体 A の a-1 層の露出面に処理を施すことにより a-1 層を被処理物 a'-1 層とした後、剥離して a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得る積層体の製造方法において、a-1 層露出面の処理の後に少なくとも 350℃ 以上の熱処理工程を施した後、積層体 A の a-3 A 層と a-4 層との界面を剥離させ、次いで a-2 層と a-3 B 層との界面を剥離させることにより、a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得ることを特徴とする、積層体の製造方法である。

【0013】

また本発明は、被処理物層 a-1、有機物保護層 a-2、耐熱性有機物層 a-3 及び無機物層 a-4 をこの順に積層してなる積層体 A であって、積層体 A を構成する a-3 層が実質的に a-2 層に接する耐熱基材層 a-3 B と a-4 層に接する耐熱性熱接着層 a-3 A の 2 層から構成される積層体 A の a-1 層の露出面に処理を施すことにより a-1 層を被処理物 a'-1 層とした後、剥離して a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得る積層体の回収方法において、a-1 層露出面の処理の後に少なくとも 350℃ 以上の熱処理工程を施した後、積層体 A の a-3 A 層と a-4 層との界面を剥離させ、次いで a-2 層と a-3 B 層との界面を剥離させることにより、a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得ることを特徴とする、積層体の回収方法である。

【0014】

また、本発明におけるこれらの層が単一層からなる場合、および複数の層からなる場合、あるいはこれらの層の間に異なる層が存在する構成を含む。更に、これらの層はフィルム状であることが好ましい。また、これらの層には例えば電子部品製造を目的とする場合は配線を通すための穴などを前もって設けた構成であっても良い。

【0015】

被処理物層 a-1 は、処理される露出面とは反対側に各種の層を積層した複層構造のものが好ましく用いられる。好ましくは、シリコンウェハ、ガリウムヒ素ウェハシリコンカーバイドウェハといった半導体基板やセラミック基板を使用した電子回路であり、例えばシリコンウェハに不純物導入を含む回路部品形成層を適宜コーティングしたものが適用できる。またアルミニウムなどの金属スパッタ及びその金属を用いた回路形成などがされていてもよい。

【0016】

有機保護層 a-2 は被処理物層 a-1 の片面に保護する目的で形成される有機膜である。例えば、全芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース、ポリ-4-メチルペンテン、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリメチルメタクリレート、フッ素のテトラフルオロエチレン-フルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、ポリビニリデンフルオライド (PVDF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体 (E/CTFE) などが挙げられる。特に薄葉化半導体を製造する際などにおける半導体回路保護、絶縁に用いられる有機保護膜が例示される。従って、従来公知の各種有機絶縁膜を用いることができる。この中でも、シリコン変性ポリイミド、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、芳香族ポリアミドなどの如く高耐熱性を有するものが好ましく用いることができる。

【0017】

耐熱有機物層 a-3 は耐熱基材層 a-3 B 及び耐熱性熱接着層 a-3 A とからなる。耐熱基材層 a-3 B は、有機保護層 a-2 と接着することにより、被処理物層 a-1 及び有機保護層 a-2 とを保持すると同時に積層体 B を得るための 350℃ 以上の熱処理後にピール性を有する。

【0018】

耐熱性基材層 a-3B の具体的な例示としては、全芳香族ポリイミド、芳香族ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンゾイミダゾールなどからなるフィルムが挙げられる。この中でも、芳香族ポリイミドフィルム又は芳香族ポリアミドフィルムが特に好ましい。

【0019】

これらの中でも耐熱基材層 a-3B として好ましく用いられる全芳香族ポリイミドとは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる高分子化合物である。

【0020】

芳香族テトラカルボン酸成分としては、例えばピロメリット酸、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジントトラカルボン酸、2, 3, 4, 5-チオフェンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 3', 3, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-アントラセンテトラカルボン酸、1, 2, 6, 7-フェナンスレンテトラカルボン酸、1, 2, 7, 8-フェナンスレンテトラカルボン酸、1, 2, 9, 10-フェナンスレンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、2, 6-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、2, 7-ジクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-テトラクロロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-テトラクロロナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ピリジン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン等が挙げられる。

【0021】

上記の芳香族テトラカルボン酸成分は二種以上を同時に併用することもできる。この中でも、好ましい芳香族テトラカルボン酸成分としては、ピロメリット酸単独からなるかあるいはピロメリット酸および上記の如きそれと異なる芳香族テトラカルボン酸との組合せからなるものが例示される。より具体的には、全テトラカルボン酸成分に基づき、ピロメリット酸二無水物が50~100モル%であることが好ましい。ピロメリット酸二無水物50モル%以上とすることで、詳細は後述するが、全芳香族ポリイミド中のイミド基濃度を高めることができ、接着性を良好なものとする事ができる。好ましくはピロメリット酸二無水物が70~100モル%であり、更に好ましくは90~100モル%であり、ピロメリット酸二無水物単独で用いることが特に好ましい。

【0022】

芳香族ジアミン成分としては、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノ

アントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ(m-キシレン)、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノトルエンベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)アミンビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミンビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等およびそれらのハロゲン原子あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。

【0023】

上記の芳香族ジアミン成分は二種以上を同時に併用することもできる。また、好ましい芳香族ジアミン成分としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン

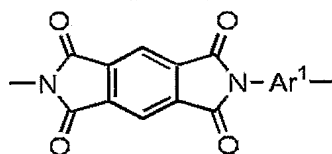
ン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが例示される。更に好ましい芳香族ジアミン成分としては、全ジアミン成分に基づき、p-フェニレンジアミンが30~100モル%であることが好ましい。p-フェニレンジアミン40モル%以上とすることで、詳細は後述するが、全芳香族ポリイミド中のイミド基濃度を高めることができ、接着性の良好なフィルムが得られる。この場合、p-フェニレンジアミン以外の他の芳香族ジアミン成分としては、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンが好ましい。これらの中でも、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテルが特に好ましい。

【0024】

従って耐熱有機物層 a-3 を構成する耐熱性基材層 a-3B として、実質的に好ましい全芳香族ポリイミドとしては下記式 (I)

【0025】

【化1】



... (I)

[Ar¹ は非反応性の置換基を含んでもよい1, 4-フェニレン基である。]
で表される構成単位からなる全芳香族ポリイミドフィルムである。

【0026】

また、該全芳香族ポリイミドフィルムの製造方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の何れの製造方法を用いても構わない。例えば、芳香族テトラカルボン酸成分の原料としては、芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族テトラカルボン酸成分の一部又は全部がジカルボン酸ハロゲン化物ジカルボン酸アルキルエステル誘導体であっても構わない。芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。芳香族ジアミン成分の原料としては、芳香族ジアミンの他、芳香族ジアミンのアミド酸形成性誘導体でもよい。例えば芳香族ジアミン成分のアミノ基の一部又は全てがトリアルキルシリル化されていてもよく、酢酸の如く脂肪族酸によりアミド化されていても良い。この中でも、実質的に芳香族ジアミンを用いることが好ましい。

【0027】

これらの原料を例えば、N-メチル-2-ピロリドンやジメチルアセトアミド、ジメチルイミダゾリジノンの如く有機極性溶媒中にて、例えば-30℃~120℃程度の温度で重合反応せしめて、前駆体であるポリアミック酸又はポリアミック酸誘導体の有機極性溶媒溶液を得、該溶液を支持体などにキャストし、次いで例えば80~400℃程度で乾燥し、更に、最高温度が250~600℃の熱処理を施しイミド化反応せしめ、全芳香族ポリイミドフィルムを得る方法や、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミドや無水酢酸のような脂肪族酸無水物とピリジンの如く有機窒素化合物との組合せを用いて化学的に脱水環化反応せしめて、膨潤ゲルフィルムを得て、該ゲルフィルムを任意に延伸した後、定長乾燥・熱処理を施し、全芳香族ポリイミドフィルムを得る方法などが例示される(特開2002-179810号公報)。特に化学脱水反応により得られるゲルフィルムを延伸して製造する方法は、その延伸条件により任意に熱膨張係数を制御することが可能であり、このような用途において、特に好ましい製造方法といえる。

【0028】

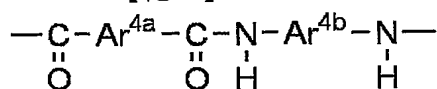
耐熱基材層 a-3B として好ましく用いられる全芳香族ポリイミドとは、芳香族テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる高分子化合物である。

耐熱基材層 a-3B として好ましく用いられる全芳香族ポリアミドとは、芳香族ジカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とからなる高分子化合物である。

【0029】

耐熱基材層 a-3B を構成する好ましい芳香族ポリアミドとしては、下記式(IV)

【化2】



... (IV)

[Ar^{4a} 及び Ar^{4b} はそれぞれ、独立に非反応性の置換基を有していてもよい炭素数 6～20 の芳香族基である]

で表される構成単位からなり、上記式(IV)中の Ar^{4a} を含む芳香族ジカルボン酸成分と上記式(III)中の Ar^{4b} を含む芳香族ジアミン成分とからなる芳香族ポリアミドであることが好ましい。上記式(III)中の Ar^{4a} 及び Ar^{4b} はそれぞれ独立に非反応性の置換基を有していてもよい炭素数 6～20 の芳香族基である。また、上記式(IV)中の Ar^{4a} 及び Ar^{4b} が含んでいてもよい非反応性の置換基とは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基などのアルキル基、フェニル基、ナフチル基などの芳香族基、クロロ基、フルオロ基、ブロモ基などのハロゲン基、ニトロ基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基等が例示される。

【0030】

Ar^{4a} は芳香族ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-ジカルボキシナフタレン、1, 5-ジカルボキシナフタレン、1, 8-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシナフタレン、2, 7-ジカルボキシナフタレン、2, 6-ジカルボキシアントラセン、2, 7-ジカルボキシアントラセン、1, 8-ジカルボキシアントラセン、2, 4-ジカルボキシトルエン、2, 5-ジカルボキシ(m-キシレン)、3, 3'-ジカルボキシビフェニル、2, 2'-ジカルボキシベンゾフェノン、4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジカルボキシ3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシ3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジカルボキシ3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、2, 6-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェニルスルホニル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-カルボキシフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-カルボキシフェニル)アミンビス(4-カルボキシフェニル)-N-メチルアミンビス(4-カルボキシフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-カルボキシフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-カルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-カルボキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシ3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3-クロロ-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[3, 5-ジ

メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]メタン、1, 1-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3-クロロ-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エタン、1, 1-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]エタン、2, 2-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-クロロ-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]ブタン、2, 2-ビス[3, 5-ジブromo-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[3-メチル-4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等およびそれらのハロゲン原子あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。

【0031】

上記の芳香族ジカルボン酸成分は二種以上を同時に併用することもできる。また、好ましい芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸が例示される。この中でもテレフタル酸が特に好ましい。

【0032】

Ar^{4b}は芳香族ジアミン成分として、例えばp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、1, 4-ジアミノナフタレン、1, 5-ジアミノナフタレン、1, 8-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノアントラセン、2, 7-ジアミノアントラセン、1, 8-ジアミノアントラセン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノ(m-キシレン)、2, 5-ジアミノピリジン、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、2, 4-ジアミノトルエンベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラエチルジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 6-ビス(3-アミノフェノキシ)ピリジン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルスルホン)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェニルチオエーテル)ベンゼン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、ビス(4-アミノフェニル)アミンビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミンビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミンビス(4-アミノフェニル)ホスフィンオキシド、1, 1-ビス(3-アミノフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)

フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エーテル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] メタン、1, 1-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、1, 1-ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] エタン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3-クロロ-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3, 5-ジメチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、2, 2-ビス [3, 5-ジブromo-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] ブタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (4-アミノフェニル) プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス [3-メチル-4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] プロパン等およびそれらのハロゲン原子あるいはアルキル基による芳香核置換体が挙げられる。上記の芳香族ジアミン成分は二種以上を同時に併用することもできる。

【0033】

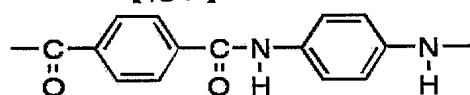
また、好ましい芳香族ジアミン成分としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよび1, 3-ビス (3-アミノフェノキシ) ベンゼンが例示される。更に好ましい芳香族ジアミン成分としては、p-フェニレンジアミンであることが好ましい。

【0034】

従って、耐熱有機物層 a-3 を構成する耐熱性基材層 a-3B として、上記式 (IV) で表される芳香族ポリアミドの中でも、実質的に好ましい芳香族ポリアミドとしては下記式 (II)

【0035】

【化3】



... (II)

で表される構成単位からなる全芳香族ポリアミドフィルムである。このような全芳香族ポリアミドフィルムの具体例としては、帝人アドバンスフィルム製のアラミカ（登録商標）を例示できる。

【0036】

本発明における芳香族ポリアミドからなる耐熱性基材層 a-3B を製造する方法としては、特に限定されるものではなく、従来公知の何れの製造方法を用いても構わない。例えば、製膜原液としては、重合後のポリマー溶液をそのまま用いてもよいし、一旦、ポリマーを単離後、溶剤に再溶解したものをを用いてもよい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等の有機極性溶媒が好ましいが、濃硫酸、濃硝酸、ポリりん酸等の強酸性溶媒を用いても構わない。前記芳香族ポリアミド溶液には、所望により、溶解助剤として無機塩例えば塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化リチウム、硝酸リチウムなどを添加することができる。溶液中のポリマー濃度は1~60重量%程度さらには3~40重量%であることが好ましい。上記のようにして調製された製膜原液は、乾式法、湿式法等によりフィルム化が行われる。まず湿式法について具体的に説明する。

【0037】

調製された製膜原液は支持体上にキャスト（流延とも言う）し、そのキャスト物を支持体と共に凝固液に導入する。キャストの方法としては、ダイ押し出しによる方法、アプリケーションを用いた方法、コーターを用いた方法などが挙げられる。この場合支持体としては金属ドラム、エンドレスの金属ベルト、有機フィルム、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルテレフタレート等が挙げられる。なお、キャストする場合におけるポリマー溶液の温度については特に制限がなく、その粘度が30～2,000 Poiseの間となるように選択するのが好ましい。

【0038】

凝固液には、芳香族ポリアミド非相溶性物質を含有するアミド系凝固液を用いることが好ましい。具体的にはアミド系物質としてN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。

【0039】

ここで当該芳香族ポリアミド非相溶性物質とは、アミド系物質と、当該アミド系物質および芳香族ポリアミドおよびアミド系溶媒に対して不活性であり、当該アミド系物質と相溶性を有する物質を含む。具体的には、低級アルコール、低級エーテル等各種のものを使用できるが、水を用いることが好ましい。またこれらの混合物を使用することもできる。凝固液中のアミド系物質の濃度はアミド系凝固液全体に対し5重量%以上90重量%以下であり、より好ましくは40重量%～80重量%である。

【0040】

凝固液の温度は融点以上沸点以下でありより好ましくは30℃以上80℃以下である。次に乾式法によるフィルムの製造例をより具体的に説明する。調製された製膜原液は支持体上にキャスト（流延とも言う）し、乾燥により溶媒を飛散させる。

【0041】

キャストの方法としては、ダイ押し出しによる方法、アプリケーションを用いた方法、コーターを用いた方法などが挙げられる。この場合支持体としてはガラス板、金属ドラム、エンドレスの金属ベルト、有機フィルム、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、東レデュポン製のカプトン（登録商標）や宇部興産製のユープレックス（登録商標）の如くポリイミド等が挙げられる。

【0042】

なお、キャストする際の製膜原液の温度については特に制限がなく、製膜原液の粘度が30～20,000 Poiseの間となるようになるように選択するのが好ましい。より好ましくは、50～2,000 Poiseが例示される。

【0043】

溶媒を飛散させる乾燥方法としては、熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱による乾燥が挙げられるが熱風による加熱乾燥が好ましい。この時の乾燥温度は、30℃～300℃であり、より好ましくは40℃～200℃であり、さらに好ましくは70℃～160℃である。

【0044】

このようにして湿式法または乾式法によって製膜された該キャスト物は次に水洗工程に移され、そこで水によって洗浄される。この洗浄時の温度、また洗浄時間は特に限定されるものではない。

【0045】

上記水洗工程を出たフィルムは次に乾燥、熱処理を行う。乾燥及び熱処理方法としては、熱風加熱、真空加熱、赤外線加熱、マイクロ波加熱の他、熱板、ホットロールを用いた接触による加熱などが挙げられる。この時の乾燥及び熱処理温度は、50℃～600℃であり、より好ましくは80℃～500℃であり、さらに好ましくは100℃～300℃である。

【0046】

特に好ましい芳香族ポリアミドからなる耐熱性基材層 a-3 B として、上記式 (IV) で表される繰返し単位からなる芳香族ポリアミドフィルムの製造方法としては、これらの製造方法の中でもテレフタル酸クロリドと 1, 4-フェニレンジアミンとを NMP のごとく極性溶媒により溶液重合せしめた後、水などで洗浄し、芳香族ポリアミド粉末を得、該粉末を硫酸に溶解し液晶性溶液として湿式製膜することが好ましい。更に詳しくは、「最新ポリイミド～基礎と応用～」日本ポリイミド研究会編 576～581 頁に記載される方法を例示することができる。

【0047】

本発明における耐熱性基材層 a-3 B は、線熱膨張係数が $-20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +35 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましく、耐熱有機物層 C の線熱膨張係数が $-20 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ より小さい値の場合、又は、 $+35 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ より高い場合、熱圧着後、例えば室温などに冷ました後の接着力が不十分となることがある。さらに好ましくは $-15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +15 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、特に好ましくは $-10 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C} \sim +10 \text{ ppm}$ ある。

【0048】

また、本発明における耐熱性基材層 a-3 B の厚さは $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。 $0.1 \mu\text{m}$ 未満の場合、被処理物 B との接着精度がとれず、圧着装置の接触面の平面性・平滑性の精度が要求され、平面性・平滑性の制御が不十分となり、接着斑が発生するケースが多くなる。また $100 \mu\text{m}$ より大きい場合、被処理物層 A と接着せしめる際に熱が伝わりにくく、温度を伝えるまでに時間がかかり生産性が低下する場合がある。特に薄葉化半導体基板を製造する場合には、その薄葉化基板の厚み精度も重要となり、a-3 層が可能な限り薄い方が好ましい。従って、より好ましくは $0.5 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $1 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ であり、 $1 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ が特に好ましい。また、ヤング率はフィルム面内に直行する 2 方向において同時に満たすことが特に好ましい。

【0049】

更に、上記の如く厚みが薄くなることに起因して、耐熱性有機物層 a-3 及び耐熱性基材層 a-3 B の取り扱い安さの観点から、耐熱性基材層 a-3 B の剛性は重要な因子である。具体的には、耐熱性基材層 a-3 B のヤング率は、 5 GPa 以上が好ましく、更に好ましくは 10 GPa 以上であり、 12 GPa 以上が特に好ましい。

【0050】

特に限定されるものではないが、本発明における耐熱性基材層 a-3 B は、そのガラス転移点が 300°C 以上であることが好ましい。 300°C 未満では耐熱性が不十分となる場合がある。より好ましくは 320°C 以上であり、更に好ましくは、 350°C 以上である。

【0051】

また、本発明における耐熱性基材層 a-3 B の表面粗さは特に限定されるものではない。また、適宜表面に凹凸を付与などの表面処理を施してもよい。凹凸を付与する方法としては、例えば、サンドブラスターを用いる方法、あるいは、無機粒子を付着させた紙や不織布等の面体を被接着面に接触して研磨する方法も適用できる。またフィルムを用いる場合、フィルム製造時にキャスト面をサンドブラスターあるいは、無機粒子を付着させた紙や不織布等の面体を被接着面に接触して研磨する方法にて凹凸を付け、フィルムに転写する方法も好適に用いられる。レーザーによる表面処理加工、研磨材による研磨処理などが例示され、表面処理としては、プラズマ処理、アーク放電処理、コロナ処理などが適用できる。

【0052】

耐熱性熱接着層 a-3 A の具体的な例示としては、芳香族ポリアミド、全芳香族ポリイミド、半芳香族ポリイミド、半芳香族ポリアミド、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリベンゾイミダゾールなどが挙げられる。これらの耐熱性熱接着層 a-3 A の中でも、芳香族ポリアミドはその安定した接着力と同時に 350°C 熱処理後の剥離性のバランスに優れており、好ましく用いるこ

とができる。

【0053】

芳香族ポリアミドの例示としては、先述の耐熱性基材層 a-3 B の説明と基本的におなじものが例示される。上記の如く耐熱性熱接着層 a-3 A として用いられるポリマーの具体的例示としては、前述の耐熱性基材層 a-3 B において説明したものと同一ものが例示される。しかしながら、その使用目的と期待機能の観点から、より具体的な好ましい組成などは多少異なってくる。

【0054】

本発明における耐熱性基材層 a-3 B の厚さは $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。 $0.01\ \mu\text{m}$ 未満の場合、被処理物 B との接着精度がとれず、圧着装置の接触面の平面性・平滑性の精度が要求され、平面性・平滑性の制御が不十分となり、接着斑が発生するケースが多くなる。また $50\ \mu\text{m}$ より大きい場合、被処理物層 A と接着せしめる際に熱が伝わりにくく、温度を伝えるまでに時間がかかり生産性が低下する場合がある。特に薄葉化半導体基板を製造する場合には、その薄葉化基板の厚み精度も重要となり、a-3 層が可能な限り薄い方が好ましい。従って、より好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ ~ $25\ \mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $15\ \mu\text{m}$ であり、 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ が特に好ましい。

【0055】

また、耐熱性基材層 a-3 B のヤング率は、特に限定するものではないが、 $20\ \text{GPa}$ 以下が好ましい。必要以上に弾性率が高いと耐熱性基材層 a-3 B と無機物層 a-4 との熱膨張係数差に起因するひずみ応力を緩和できなくなり、接着力が不十分となる場合がある。好ましくは、 $15\ \text{GPa}$ 以下であり、更に好ましくは、 $10\ \text{GPa}$ 以下である。

【0056】

本発明における耐熱性熱接着層 a-3 A は、特に限定されるものではないが、そのガラス転移点が 500°C 以下であることが好ましい。 500°C より高い場合では、特に無機物層 a-4 との接着力が不十分となる場合がある。より好ましくは、 400°C 以下であり、 350°C 以下が特に好ましい。ガラス転移点の下限は特に限定されるものではないが、 100°C 以上である。 100°C 未満となると耐熱性が不十分となる場合がある。より好ましくは 150°C 以上であり、更に好ましくは、 180°C 以上である。

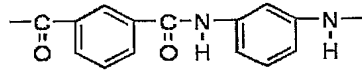
【0057】

また、本発明における耐熱性基材層 a-3 B の表面粗さは特に限定されるものではない。また、適宜表面に凹凸を付与などの表面処理を施してもよい。凹凸を付与する方法としては、例えば、サンドブラスターを用いる方法、あるいは、無機粒子を付着させた紙や不織布等の面体を被接着面に接触して研磨する方法も適用できる。またフィルムを用いる場合、フィルム製造時にキャスト面をサンドブラスターあるいは、無機粒子を付着させた紙や不織布等の面体を被接着面に接触して研磨する方法にて凹凸を付け、フィルムに転写する方法も好適に用いられる。レーザーによる表面処理加工、研磨材による研磨処理などが例示され、表面処理としては、プラズマ処理、アーク放電処理、コロナ処理などが適用できる。また、本発明に用いられる耐熱性熱接着層 a-3 A は、その接着・剥離特性に影響を与えない範囲で、ガラスフィラー、マイカ、シリカ、タルク、各種ウイスキーなどを添加することができるが、半導体工程として用いる場合は、金属イオンによる汚染や、例えばシリコンのごとく高温で熱分解によりオリゴマーが揮発して回路面を汚染するといった問題が起こる場合があり、汚染しないよう添加剤を選択するよう、特に注意が必要である。また、耐熱性熱接着層 a-3 A は多孔質でも構わない。この場合、形態としては、連続孔でも独立孔でも良く、空隙率も特に限定しないが、要求される厚み精度を満足するよう設定する必要がある。例えば、空隙率として 10% ~ 80% 程度である。

【0058】

以上の如く特性をバランスよく満たすものとしては、主として下記式 (III)

【化 4】



... (III)

であらわされる構成単位からなる全芳香族ポリアミドが挙げられ、これら上記に例示されたものの中でも特に好ましい耐熱性熱接着層 a-3 A として用いる事ができる。このような芳香族ポリアミドの具体例としては、帝人テクノプロダクツ製コーネックス（登録商標）が例示される。

【0059】

耐熱性熱接着剤層の製造方法としては、基本的には、従来公知の方法を用いる事ができる。例えば、耐熱性基材層 a-3 B 上に使用されるポリマーあるいはその前駆体の溶液をアプリケーションャーやドクターブレードを用いて流延し、乾燥するといったいわゆる乾式コーティングや、a-3 B 上に流延した溶液を、貧溶媒を用いた凝固浴に浸漬して得るといった湿式コーティング方法、更には予め耐熱性熱接着層 a-3 A を前述の耐熱性基材層 a-3 B の製造方法と同様の方法にてフィルムにしておき、加熱プレスなどによりラミネートする方法も挙げる事ができる。また、これらの工程はいわゆるコーター、ラミネーターといった連続製造装置を用いる事もできるし、枚葉で製造する事もできる。また、その他の方法として金型内に、保持基板を保持して置き、その片面にプレス成型、射出成型などにて接着層を形成する方法なども考えられる。

【0060】

無機物層 a-4 は裏面である被処理物層 a-1 の処理工程の条件により適宜最適なものを選択することができるが、特に薄葉化半導体部品製造工程に用いる場合は耐熱性、耐薬品性が高いことが必要とされ、また、半導体基板の熱膨張率に近い事が、接着後の反りを小さくする為に必要である。通常、窒化アルミニウム、炭化珪素、窒化珪素、サファイア、アルミナ、ジルコニア、ワラストナイト、アモルファスカーボン、グラッシイカーボン、炭化珪素複合 C/C コンポジット等の無機物ベースの材料が挙げられ、シリコンウエハも適用出来る。

【0061】

本発明に用いられる積層体 A の製造方法は特に限定されるものではなく、従来公知のいかなる方法を用いてもよい。上記の無機物層 a-4 と被処理物層 a-1 および有機保護層 a-2 層からなる積層体とを耐熱性有機物層 a-3 を接着フィルムとして加熱、加圧しながら貼り合わせる方法が例示される。また、a-3 層は上記の如く製造方法に従い、あらかじめ耐熱性基材層 a-3 B 上に耐熱性熱接着層 a-3 A 層が形成されたものを用いても良く、耐熱性基材層 a-3 B、耐熱性熱接着層 a-3 A 層をそれぞれフィルムとして準備して、別途過熱プレスなどにより接着したものを用いても良く、耐熱性基材層 a-3 B、耐熱性熱接着層 a-3 A 層をそれぞれフィルムとして準備して、a-4 層や a-1 層と a-2 層からなる積層体と共に同時に一括積層してもかまわない。更には、適宜任意の組合せで多段的に積層しても良い。貼り合わせる方法としては加熱プレス機、真空プレス機を用いたプレスによる接着、ローラーによる接着などが挙げられる。ただし、張り合わせる際には、耐熱性有機物層 a-3 を構成する耐熱性基材層 a-3 B が有機物保護層 a-2 と接し、耐熱性熱接着層 a-3 A が無機物層 a-4 と接するようにして積層する必要がある。これを逆にすると、十分な接着力が得られない場合や、熱処理後の剥離性が不十分となる場合がある。

【0062】

例えば、加熱プレス機を用いたプレスによる接着の場合、加熱プレス機の天板と上記の如く各層を一括の場合はすべての層を、段階的に接着する場合は、目的に応じて任意の組合せを順次、加熱プレス機へ設置する。この際、積層しようとしている各層の組合せと天板との間に、熱伝導を阻害しない厚さの程度で、接着面全体で圧力が伝わるように緩衝材を設置しても良い。緩衝材としては、例えばステンレス、鉄、チタン、アルミニウム、銅、などの金属またはそれらの合金などの保護板や、全芳香族ポリイミドおよび／または全

芳香族ポリアミドなどの耐熱性ポリマーからなるフィルム、および／またはこれらの耐熱性ポリマーからなる繊維などの樹脂を好適に用いることが出来る。また、シリコンウェハなどの半導体ウェハを用いる場合はその形に合わせた金型などを用いてもよい。温度や圧力、時間などの接着条件は特に限定されないが、用いられる無機物層 a-4 と被処理物層 a-1、有機物保護層 a-2、耐熱性有機物層 a-3 の材質または組合せによりこれらの接着の際任意にコントロールできる。接着の際の好適な温度としては、例えば、150℃～600℃の範囲が例示できる。好ましくは180℃～550℃の範囲である。さらに好ましくは、200℃～500℃の範囲である。また接着の際の圧力は、無機物層 a-4 と被処理物層 a-1 同士が全体的に受ける平均圧力として0.01MPa～500MPaの範囲である。平均圧力が0.01MPa未満の場合、十分に接着することができず、また500MPaより高い圧力の場合、無機物層 a-4 または被処理物層 a-1 が破損する場合がある。好ましくは0.1MPa～100MPaの範囲である。また、接着の際の保圧時間は、0.1秒～24時間の範囲が好ましい。0.1秒未満の場合、接着力不足となり、接着力の安定した積層体が得られにくくなる。24時間より長い場合、生産性が低くなるだけでなく、コスト高となる。より好ましくは、接着の際の保圧時間は、1秒～12時間の範囲であり、更には1秒～1時間の範囲であり、1秒～10分の範囲が特に好ましい。また、接着の際には温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、室温で一定時間加圧したまま放冷してもよく、また温度を上昇させ所定の圧力で所定の時間接着させた後、圧力を解除した状態で一定時間保温したままにしてもよいし、適宜、送風などにより強制冷却しても構わない。

【0063】

本発明において、積層体Aのa-1層の露出面に処理を施すことによりa-1層を被処理物a'-1層とする。a-1層の露出面に施す処理としては、例えば、ウェハーのグラインド、グライド後のポリッシングなど薄葉化工程やウェハ基板裏面への沸酸、硝酸などによる表面前処理、アルミニウムや金などの金属蒸着と1時間以内程度の250℃～500℃程度の焼成処理などを含めたウェハ基板裏面への金属薄膜形成処理などが挙げられる。これらの処理を単独でも複数でも、行うことができる。この中でも特に好ましいのは研磨、グランインドによる薄葉化処理を含むことが、この発明の効果を発揮できる点で好ましい。すなわち、本発明は、半導体基板の片面に不純物導入を含む回路部品形成工程を施した後、該面側を保持基板に接着し、露出面を研磨して薄くする加工処理を経て薄葉化基板(a'-1層)を形成する。その薄葉化基板の厚さとしては、好ましくは厚さ400μm以下、更に好ましくは厚さ200μm以下、より好ましくは100μm以下である。下限としては薄葉化基板の強度が維持されていれば特に限定されないが、好ましくは3μm以上、更に好ましくは5μm以上である。また、この一連の処理の中に高温熱処理が含まれる場合、この高温熱処理を後の350℃以上の熱処理と兼ねる役割として使用することも出来る。例えば、a-1層の露出面をグラインドし、薄葉化処理を行い、次いで、不純物導入処理として高温処理を施したり、また、表面の前処理として酸処理などを施した後、金属の蒸着せしめて、その金属膜あるいはエッチングなどにより金属膜から回路を形成しその金属膜の焼成処理として高温処理を施したりする場合がある。これらの高温処理を後述する350℃以上の熱処理としてもよい。

【0064】

本発明は被処理物層a-1の露出面に処理を施した処理積層体を更に350℃以上の高温処理を施すことで、その接着力が必要以上に強化されず、適度な接着性と剥離性とを兼ね備えた積層体となることを特徴とする。従って、本発明において、積層体Aへ施される熱処理が350℃以上を要求される場合に特に効果的である。前述の通り、通常は剥離が困難になるが構成する耐熱有機物層a-3を耐熱基材層a-3Bと耐熱接着層a-3Aとから構成する事により、350℃以上の熱処理後にも剥離することが可能となる。より好ましい熱処理温度は375℃以上であり、更に好ましくは400℃以上であり、425℃以上である事が特に好ましい。熱処理温度の上限は特に限定されないが、実質的には700℃程度である。この350℃以上の熱処理は、空気中でも、窒素などの不活性ガス中で

行ってもよいが、不活性ガス中で行うことが好ましい。また、常圧でも真空でも減圧状態で行ってもよく、常圧で行うことが好ましいが、処理の初期の段階で、窒素置換や吸湿による水分除去を目的として減圧を行う場合もある。350℃以上の熱処理は特に限定しないが、1秒～48時間以内である。1秒未満では、熱処理後に剥離性と接着性が好適な状態にならない場合があり、48時間より長く行くと、熱劣化により剥離性と接着性が好適な状態にならない場合がある。より好ましくは、10秒以上24時間以内であり、30秒以上12時間以内が特に好ましい。

【0065】

本発明は上記のように、350℃以上といった高温処理工程を必要とする場合においても、接着強化などの現象がなく、容易に剥離が可能であり、効果的に積層体Bを得ることができる。また、高温処理工程がない場合にも、半導体基板の表面処理の方法によっては、裏面の加工工程に耐える接着信頼性を有し、かつ、工程終了後に剥離が容易な条件を見出すことが極めて困難な場合があった。このような場合においても、本発明を好適に用いることができる。

【0066】

次いで、本発明では上記の如く熱処理を施した積層体を剥離して積層体Bを得る工程を経る。この際の剥離順序として、まず、耐熱接着層a-3Aと無機物層a-4との界面を剥離させた後、耐熱性基材層a-3Bと有機物保護層a-2との界面を剥離させる必要がある。本来、積層体Bを得る為には、耐熱性基材層a-3Bと有機物保護層a-2との界面を剥離させれば、目的を達成できるが、耐熱性基材層a-3Bと有機物保護層a-2との界面の接着力は強い傾向がある為、無機物層a-4の如く剛直な層が存在する場合、直接剥離することは困難である。そこで、耐熱性熱接着層a-3A層という350℃以上の熱処理後においてもまず、無機物層a-4と適度な接着力と剥離性を両立した素材を提供することが、本発明の目的を達する為に必須である。

【0067】

まず熱接着層a-3Aと無機物層a-4との界面の剥離について説明する。350℃以上の熱処理を施した後においても、適度な接着力と剥離性を有する耐熱接着層a-3Aと無機物層a-4との界面を剥離させる方法としては、従来公知のいかなる方法を用いても良いが、好ましい例としては、例えば積層体を0℃～100℃の水に1秒～12時間程度浸漬して、吸水させ後に、例えば200℃以上のホットプレートに接触させ、急激に加熱し水分を気化させることによる体積膨張を利用して剥離する方法や吸水した積層体を液体窒素などに浸漬して急速冷却させ水が凍ることによる体積膨張を利用して剥離する方法、積層体の片面から氷などで0℃に冷却し、反対の面を200℃以上に加熱したプレートに接触させ加熱することによる熱膨張差を利用して剥離する方法、液体などに浸漬し超音波を照射して剥離する方法、アルカリ溶液などに浸漬して溶解し剥離する方法などが例示される。

【0068】

この中でも、簡便かつ汚染や薬品などによる劣化などの懸念がないという点から、超音波照射により剥離させる方法が特に好ましい。更に具体的には、超音波照射をする際の媒体としては水が好ましい。すなわち積層体を水に浸漬して超音波照射する方法が好ましく、その照射時間は30秒以上であることが好ましい。照射時間の上限は特に限定するものではないが、生産性などの観点から実質的に24時間以内であるが、より好ましくは5間以内であり、更には2時間以内であり、1時間以内が特に好ましい。

【0069】

以上の如くして耐熱性熱接着層a-3Aと無機物層a-4との界面を剥離することによって、耐熱性熱接着層a-3A、耐熱性基材層a-3B、有機物保護層a-2および被処理物a'-1層とからなる積層体を得る。この際、副生成する無機物層a-4は、回収し、再び積層体Aを製造する際に再利用することができる。無機物層a-4を再利用するに当たって、必要に応じて無機物層a-4の表面を洗浄したり、アルカリ性及び／又は酸性溶液による処理を施したり、シリコンカーバイド研磨剤などにより研磨などの処理を施す

ことができる。

【0070】

次に、耐熱性基材層 a-3B と有機物保護層 a-2 との界面の剥離を行う。即ち、上記の如くして得られた耐熱性熱接着層 a-3A、耐熱性基材層 a-3B、有機物保護層 a-2 および被処理物 a'-1 層とからなる積層体から、耐熱性熱接着層 a-3A 及び耐熱性基材層 a-3B からなる耐熱性有機物層 a-3 を剥がす。耐熱性有機物層 a-3 はフレキシブルな積層フィルムである為、いわゆるピール強度測定の際に引き剥がす様に、剥離することが可能である。これは、この接着力が高いせん断剥離強度を備えながらも低ピール強度である為、基板保持能力と剥離性を併せ持つことが可能となる。剥離温度は、各層として用いられる成分の組合せにより適宜最適化でき、特に限定される物ではない。しかしながら、例えば 0℃ 以上 300℃ 以下で行うことが好ましい。より好ましくは 0℃ 以上 200℃ 以下である。

【0071】

段階的に剥離することで、積層体 B を効果的に得ることが可能となる。ただし、薄葉化半導体製造などのように積層体 B が著しく薄いものとなる場合、積層体 B 自体の反りや変形により取り扱いが困難となる場合や、剥離工程やその後の取り扱いにおいて不要な応力負荷が積層体 B にかかり積層体 B が損傷を受ける場合がある。このような場合、上記の段階的剥離工程に入る前に、枠などにはられたダイシングテープなどに積層体の被処理物 a'-1 層の露出面を仮固定してから、そのまま剥離工程を行い、最終的に積層体 B がダイシングテープにはられた状態で得られる方法などが好ましい方法として挙げられる。

【0072】

上記の如く工程を経て被処理物 a'-1 層と有機物保護層 a-2 とからなる積層体 B が効果的に得られる。この際、上記の如く製造方法により 350℃ 以上の熱処理を施された被処理物 a'-1 層と有機物保護層 a-2 とからなる積層体 B が、例えば 350℃ 以上の熱処理を必要とする半導体基板として好適に用いられる。

更に積層体 B を構成する被処理物 a'-1 層が実質的に被処理物層 a-1 を薄葉化したものである場合が特に好ましく、薄葉化半導体基板として好適に用いられる。

【0073】

このように裏面処理工程を行って、電子部品を形成した薄葉化基板とした後、該薄葉化基板を保持基板である無機物層 a-4、耐熱性有機物層 a-3 から剥離することにより得られる被処理物層 a'-1 と有機保護膜層 a-2 とからなる積層体 B を得ることによる電子部品の製造法において好ましく用いられる。更には、被処理物層 a-1 が不純物導入を含む回路部品形成工程を施した半導体基板であり、かつ無機物層 a-4 が保持基板であり、a-1 層および有機物保護層 a-2 からなる積層体を、耐熱基材層 a-3B と耐熱性熱接着層 a-3A の 2 層から構成される耐熱有機物層 a-3 を介して、a-3B 層が a-2 層に接し、a-3A 層が a-4 層に接するように a-4 層に接着処理した後に a-1 層の露出面を研磨して薄くする加工処理を経て薄葉化基板 (a'-1 層) を形成した後に積層体 A に少なくとも 350℃ 以上の熱処理を施した後に、積層体 A の a-3A 層と a-4 層との界面を超音波照射により剥離させ、次いで a-2 層と a-3B 層との界面を機械的に剥離して、a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得ることが薄葉化半導体チップの製造方法において好ましく用いられる。

【実施例】

【0074】

以下、実施例により本発明方法をさらに詳しく具体的に説明する。ただしこれらの実施例により本発明の範囲が限定されるものではない。

【0075】

[実施例 1]

保持基板 (無機物層 a-4) として、厚さ 625 μ m、直径 150 mm のシリコンウェハを準備した。

また、半導体基板として、厚さ 625 μ m、直径 150 mm のシリコンウェハ (被処理

物層 a-1) の鏡面側にスピコートによりポリイミド膜 (有機物保護層 a-2) を形成したウェハを準備した。

【0076】

接着シート (耐熱性有機物層 a-3) として、無水ピロメリット酸と p-フェニレンジアミンから合成した縮合物を脱水環化して得られた厚さ $12.5 \mu\text{m}$ の芳香族ポリイミドフィルム (耐熱性基材層 a-3B) を準備し、その片面にイソフタル酸クロライドと m-フェニレンジアミンから合成した芳香族ポリアミド (帝人テクノプロダクト社製、登録商標コーネックス) の 15% N-メチル-2-ピロリドン溶液をコーティングし、乾燥させて厚み $3 \mu\text{m}$ の薄膜層 (耐熱性熱接着層 a-3A) を形成した。

【0077】

次に保持基板 (無機物層 a-4) と芳香族ポリイミドフィルム (耐熱性基材層 a-3B) とポリイミドをコート (有機物保護層 a-2) したシリコンウェハ (被処理物層 a-1) を積層した。尚、芳香族ポリイミドフィルム (耐熱性基材層 a-3B) に形成した芳香族ポリアミド薄膜層 (耐熱性熱接着層 a-3A) は保持基板 (無機物層 a-4) 側に、またシリコンウェハのポリイミドコート層 (有機物保護層 a-2) は芳香族ポリイミドフィルム (耐熱性基材層 a-3B) 側にそれぞれ接触するよう積層した。この状態のまま、熱プレス機にセットし、 5 MPa 、 300°C で 2 分間プレスを行って積層体 A を得た。

【0078】

この積層体 A のシリコンウェハ (被処理物層 a-1) の露出側を研磨機にセットし、シリコンカーバイド粒子を有する研磨紙を用い 160 gf/cm^2 の荷重下で、研磨板を 110 rpm の回転数にて回転させて、シリコンウェハ厚みが $130 \mu\text{m}$ になるまで研磨した。研磨は粒度 #150、#800、#2000 の順で行った。研磨時に積層体の剥離は観察されなかった。

【0079】

得られた積層体を高速高温炉 (MOTOYAMA 製 SBA-2045) 内に設置し、流量 1.5 L/分 の窒素雰囲気下、 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 間を 10°C/分 、 $450^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 間を 5°C/分 にて昇温し、 500°C にて 1 時間熱処理を施した後、室温まで放置冷却した。次いで超音波洗浄機の水に浸漬し、室温にて 30 分超音波照射を行った。この際、超音波照射開始から 10 分以内において、自然に保持基板 (無機物層 a-4) と芳香族ポリアミド薄膜層 (耐熱性熱接着層 a-3A) との界面が剥離した。このようにして、芳香族ポリイミドフィルム (耐熱性基材層 a-3B) とポリイミドをコート (有機物保護層 a-2) したシリコンウェハ (被処理物層 a-1) からなる積層体を得た。この際剥離した保持基板 (無機物層 a-4) は特に劣化などは見られず、必要に応じて洗浄などして再利用することが可能なものであった。

【0080】

水分などをふき取った後、得られた積層体を表面に存在する芳香族ポリアミド薄膜層 (耐熱性熱接着層 a-3A) と芳香族ポリイミドフィルム (耐熱性基材層 a-3B) とを同時にめくるようにして引き剥がすことにより、芳香族ポリイミドフィルム (耐熱性基材層 a-3B) とポリイミドをコート (有機物保護層 a-2) との界面の剥離を行った。このようにしてポリイミドコート層 (有機物保護層 a-2) とシリコンウェハ (被処理物層 a-1) からなる積層体 B を得た。この際、積層体 B のポリイミドコート層 (有機物保護層 a-2) 表面は、芳香族ポリイミドフィルム (耐熱性基材層 a-3B) の残りなどもなく非常きれいな表面であった。

【0081】

[実施例 2]

保持基板 (無機物層 a-4) として、厚さ $625 \mu\text{m}$ 、直径 150 mm のシリコンウェハを準備した。

また、半導体基板として、厚さ $625 \mu\text{m}$ 、直径 150 mm のシリコンウェハ (被処理物層 a-1) の鏡面側にスピコートによりポリイミド膜 (有機物保護層 a-2) を形成したウェハを準備した。

【0082】

接着シート（耐熱性有機物層 a-3）として、無水ピロメリット酸と p-フェニレンジアミンから合成した縮合物を脱水環化して得られた厚さ 12.5 μm の芳香族ポリイミドフィルム（耐熱性基材層 a-3B）を準備し、その片面にイソフタル酸クロライドと m-フェニレンジアミンから合成した芳香族ポリアミド（帝人テクノプロダクト社製、登録商標コーネックス）の 15% N-メチル-2-ピロリドン溶液をコーティングし、乾燥させて厚み 3 μm の薄膜層（耐熱性熱接着層 a-3A）を形成した。

【0083】

次に保持基板（無機物層 a-4）と芳香族ポリイミドフィルム（耐熱性基材層 a-3B）とポリイミドをコート（有機物保護層 a-2）したシリコンウェハ（被処理物層 a-1）を積層した。尚、芳香族ポリイミドフィルム（耐熱性基材層 a-3B）に形成した芳香族ポリアミド薄膜層（耐熱性熱接着層 a-3A）は保持基板（無機物層 a-4）側に、またシリコンウェハのポリイミドコート層（有機物保護層 a-2）は芳香族ポリイミドフィルム（耐熱性基材層 a-3B）側にそれぞれ接触するよう積層した。この状態のまま、熱プレス機にセットし、2 MPa、300℃で2分間プレスを行って積層体 A を得た。

【0084】

この積層体 A のシリコンウェハ（被処理物層 a-1）の露出側を研磨機にセットし、シリコンカーバイド粒子を有する研磨紙を用い 160 gf/cm² の荷重下で、研磨板を 110 rpm の回転数にて回転させて、シリコンウェハ厚みが 130 μm になるまで研磨した。研磨は粒度 #150、#800、#2000 の順で行った。研磨時に積層体の剥離は観察されなかった。

【0085】

得られた積層体を高速高温炉（MOTOYAMA 製 SBA-2045）内に設置し、流量 1.5 L/分の窒素雰囲気下、300℃～400℃間を 10℃/分、400℃～450℃間を 5℃/分にて昇温し、450℃にて1時間熱処理を施した後、室温まで放置冷却した。次いで超音波洗浄機の水に浸漬し、室温にて30分超音波照射を行った。この際、超音波照射開始から10分以内において、自然に保持基板（無機物層 a-4）と芳香族ポリアミド薄膜層（耐熱性熱接着層 a-3A）との界面が剥離した。このようにして、芳香族ポリイミドフィルム（耐熱性基材層 a-3B）とポリイミドをコート（有機物保護層 a-2）したシリコンウェハ（被処理物層 a-1）からなる積層体を得た。この際剥離した保持基板（無機物層 a-4）は特に劣化などは見られず、必要に応じて洗浄などして再利用することが可能なものであった。

【0086】

水分などをふき取った後、得られた積層体を表面に存在する芳香族ポリアミド薄膜層（耐熱性熱接着層 a-3A）と芳香族ポリイミドフィルム（耐熱性基材層 a-3B）とを同時にめくるようにして引き剥がすことにより、芳香族ポリイミドフィルム（耐熱性基材層 a-3B）とポリイミドをコート（有機物保護層 a-2）との界面の剥離を行った。このようにしてポリイミドコート層（有機物保護層 a-2）とシリコンウェハ（被処理物層 a-1）からなる積層体 B を得た。この際、積層体 B のポリイミドコート層（有機物保護層 a-2）表面は、芳香族ポリイミドフィルム（耐熱性基材層 a-3B）の残りなどもなく非常きれいな表面であった。

【産業上の利用可能性】**【0087】**

本発明は薄葉化半導体ウェハの製造工程に好適に用いることができ、生産性良く薄葉化半導体ウェハを製造することができ、経済性に優れた薄葉化半導体ウェハの製造が可能である。特に 350℃以上といった高温での処理が必要である薄葉化半導体ウェハ製造工程において、好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生産性高く、簡便である積層体の製造方法、および回収方法を提供する。

【解決手段】 本発明は被処理物層 a-1、有機物保護層 a-2、耐熱性有機物層 a-3 及び無機物層 a-4 をこの順に積層してなる積層体 A であって、積層体 A を構成する a-3 層が実質的に a-2 層に接する耐熱基材層 a-3 B と a-4 層に接する耐熱性熱接着層 a-3 A の 2 層から構成される積層体 A の a-1 層の露出面に処理を施すことにより a-1 層を被処理物 a'-1 層とした後、剥離して a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得る積層体の製造方法において、a-1 層露出面の処理の後に少なくとも 350℃ 以上の熱処理工程を施した後、積層体 A の a-3 A 層と a-4 層との界面を剥離させ、次いで a-2 層と a-3 B 層との界面を剥離させることにより、a'-1 層と a-2 層とからなる積層体 B を得ることを特徴とする、積層体の製造方法。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 4 - 0 3 1 7 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
氏 名	帝人株式会社